

**PRODUCTION OF BI-BASED OXIDE SUPERCONDUCTOR AND MATERIAL FOR FORMING THE SAME****Publication number:** JP7109170**Publication date:** 1995-04-25**Inventor:** HIRAOKA MAKOTO; YUUTANI SHIGENORI; HOSOYA KATSUNOBU**Applicant:** MITSUBISHI CABLE IND LTD**Classification:**

**- international:** **C04B35/45; C01G1/00; C01G29/00; H01B12/00; H01B13/00; H01B12/00; C04B35/01; C01G1/00; C01G29/00; H01B12/00; H01B13/00; H01B12/00; (IPC1-7): H01B12/00; C04B35/45; C01G1/00; C01G29/00; H01B13/00**

**- European:****Application number:** JP19930281668 19931014**Priority number(s):** JP19930281668 19931014**Report a data error here****Abstract of JP7109170**

**PURPOSE:**To obtain a Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>-based oxide superconductor greatly improved in superconducting characteristics, especially critical current density by carrying out the sintering treatment of powder of a Bi-based oxide superconductor containing a Bi<sub>2</sub>212 phase and a Bi<sub>2</sub>201 phase at a specific ratio expressed in terms of the X-ray intensity ratio. **CONSTITUTION:**This method for producing a Bi-based oxide superconductor is to carry out the sintering or heat treatment of powder or a layer of a Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>-based oxide superconductor containing a Bi<sub>2</sub>212 phase and a Bi<sub>2</sub>201 phase at 1/(0.3-2) ratio based on the X-ray intensity ratio of the former/latter. The powder of the Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>-based oxide superconductor at the content ratio can be formed by, e.g. mixing raw material compounds in a proportion so as to provide 2:2:1:2 molar ratio of Bi:Sr:Ca:Cu and performing the calcining treatment of the resultant mixture once or twice or more.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-109170

(43) 公開日 平成7年(1995)4月25日

|                           |         |         |                |                    |
|---------------------------|---------|---------|----------------|--------------------|
| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号    | 序内整理番号  | F I            | 技術表示箇所             |
| C 0 4 B 35/45             | Z A A   |         |                |                    |
| C 0 1 G 1/00              |         | S       |                |                    |
| 29/00                     | Z A A   |         |                |                    |
| H 0 1 B 13/00             | 5 6 5 D | 7244-5G |                |                    |
|                           |         |         | C 0 4 B 35/ 00 | Z A A K            |
|                           | 審査請求    | 未請求     | 請求項の数 3        | F D (全 5 頁) 最終頁に続く |

(21) 出願番号 特願平5-281668

(22) 出願日 平成5年(1993)10月14日

(71) 出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72) 発明者 平岡 誠

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社内

(72) 発明者 祐谷 重徳

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社内

(72) 発明者 細谷 勝宣

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 藤本 勉

(54) 【発明の名称】 B i 系酸化物超電導体の製造方法及びその形成材料

(57) 【要約】

【目的】 超電導特性、就中、臨界電流密度がより一層向上した  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  系酸化物超電導体を安定して得ること。

【構成】  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  相と  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  相を前者／後者の X 線強度比に基づいて 1/0.3~2 の割合で含有する  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  系酸化物超電導体の粉末又は層を焼結処理又は加熱処理する B i 系酸化物超電導体の製造方法。

【効果】 高性能の超電導線材やマグネット等を容易に形成できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相と  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相を前者／後者のX線強度比に基づいて1/0.3～2の割合で含有する  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  系酸化物超電導体の粉末を焼結処理することを特徴とするBi系酸化物超電導体の製造方法。

【請求項2】  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相と  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相を前者／後者のX線強度比に基づいて1/0.3～2の割合で含有する  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  系酸化物超電導体層を加熱処理することを特徴とするBi系酸化物超電導体の製造方法。

【請求項3】  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相と  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相を前者／後者のX線強度比に基づいて1/0.3～2の割合で含有する  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  系酸化物超電導体の粉末からなることを特徴とするBi系酸化物超電導体の形成材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、超電導特性、就中、臨界電流密度に優れる  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  系の酸化物超電導体の製造方法及びその形成材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  系酸化物超電導体の粉末を用いて金属シース法、あるいはドクターブレード法やディップコート法等の展開法などの種々の方法で線材等の任意な形態からなる  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  系の酸化物超電導体の製造方法としては、仮焼処理で実質的に  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ) 相の単独相を形成させたものを粉砕して粉末とし、その粉末を用いて金属シース法などにより目的とする形態としたのち当該粉末を焼結させてBi系酸化物超電導体とする方法が知られていた。

【0003】 前記の粉末材料を用いて得られるBi系酸化物超電導体の超電導特性、就中、臨界電流密度は、通例  $5\text{万 A/cm}^2$  (4.2 K、0 T) 程度であり、臨界電流密度のより一層の向上が望まれていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、超電導特性、就中、臨界電流密度がより一層向上した  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  系酸化物超電導体を得ることを課題とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相と  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相を前者／後者のX線強度比に基づいて1/0.3～2の割合で含有する  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  系酸化物超電導体の粉末又は層を焼結処理又は加熱処理することを特徴とするBi系酸化物超電導体の製造方法を提供するものである。なお本発明において前記のX線強度比は、粉末X線回折法により測定した  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相と  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相との (115) ピーク強度の高さの比を意味する。

## 【0006】

【作用】 超電導相である  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ) 相と半導体相である  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ ) 相を前者／後者のX線強度比に基づいて1/0.3～2の割合で含有する  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  系酸化物超電導体の粉末又は層を焼結処理又は加熱処理する前記の方法により、  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相を実質的に含有しない  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相の単独相からなる  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  系酸化物超電導体のバルクを形成でき、これは優れた超電導特性、就中、臨界電流密度を示す。通例、その臨界電流密度は  $10\text{万 A/cm}^2$  以上、就中  $20\text{万 A/cm}^2$  程度 (4.2 K、0 T) である。

## 【0007】

【実施例】 本発明の製造方法は、  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相と  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相を前者／後者のX線強度比に基づいて1/0.3～2の割合で含有する  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  系酸化物超電導体の粉末又は層を焼結処理又は加熱処理してBi系酸化物超電導体を得るものである。  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相と  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相の含有割合が前記範囲外のものを用いたのでは、その焼結処理で  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相の単独相からなるBi系酸化物超電導体が形成されにくく、臨界電流密度の向上効果に乏しくなる。

【0008】 前記含有割合の  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  系酸化物超電導体の粉末の形成は、例えば原料化合物をBi: Sr: Ca: Cuが2: 2: 1: 2のモル比等となる割合で混合し、それを1回又は2回以上仮焼処理する方式、あるいは既存の粉末状等の  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  系酸化物超電導体を再度、1回又は2回以上仮焼処理する方式などにより行うことができる。

【0009】 ちなみに原料化合物をBi: Sr: Ca: Cuが2: 2: 0.64: 1.64のモル比となる割合で混合した場合には、仮焼条件を例えば、大気中、800℃、20時間の加熱保持とすることで目的の  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相/ $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  相のX線強度比が1/0.3～2のものを効率よく得ることができる。

【0010】 なお前記の  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  系酸化物超電導体の粉末を形成するための原料化合物については特に限定はなく、公知物のいずれも用いる。ちなみにその例としては、酢酸塩の如き有機酸塩、硝酸塩の如き無機酸塩、塩化物、フッ化物、アルコキシド、水酸化物、水溶性等のキレート化合物などの化合物形態などがあげられ、酸化物超電導体を形成する元素以外の構成元素が酸化物等としてガス化し、揮散しやすい化合物形態のものが好ましく用いる。なお用いる原料化合物は、焼結工程等で酸素成分を補給できることより酸素を含有する化合物形態である必要はない。

【0011】  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  系酸化物超電導体の粉末は、得られた仮焼体を適宜に粉砕することにより得ることができる。粉末の粒径は任意であるが、通例  $100\mu\text{m}$  以下、就中  $0.1\sim 10\mu\text{m}$  である。

【0012】本発明によるBi系酸化物超電導体は、Bi<sub>2</sub>212相とBi<sub>2</sub>201相を所定の割合で含有するBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系酸化物超電導体の粉末を焼結処理することにより得られるが、その焼結処理は例えば金属シース法や展開法、成形法、電気泳動電着法などの種々の方式で任意な形態としたものに対して行うことができる。従って、焼結処理する際の当該粉末の成形状態等について特に限定はなく、コイル等の二次形態に成形されていてもよい。

【0013】ちなみに前記した金属シース法は、例えば銀、金、白金、銀・白金合金、銀・パラジウム合金等の適宜な金属からなる管にBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系酸化物超電導体の粉末を充填し、それを必要に応じてダイスや圧延ロール、スウェーピング装置等の適宜な伸線処理手段を介してテープ状や細体等の所定の形態に加工して焼結処理に供するものである。その際、品質の向上や安定化等を目的に焼結処理に先立って1回又は2回以上のプレス処理を施す場合もある。また2回以上のプレス処理を施す場合、プレス処理間に加熱工程が設けられることもある。

【0014】また展開法は、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系酸化物超電導体の粉末を必要に応じてワックスやポリマー等からなるバインダと共に分散媒に添加し、それを例えばドクターブレード法やディップコート法、スピンコート法、スプレー法等の適宜な方式で前記の金属や各種のセラミック等からなる適宜な形態の耐熱性等の支持体上に展開し、その展開層を焼結処理に供するものである。前記の展開層は、展開乾燥膜を2層以上重畳させた積層体とされる場合もある。

【0015】成形法は、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系酸化物超電導体の粉末とワックスやポリマー等のバインダなどからなる成形用混合物を押出成形等の適宜な成形機を用いて線材や板等の適宜な形態に成形し、その成形品を焼結処理に供するものである。電気泳動電着法は、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系酸化物超電導体の粉末の分散液に前記金属からなる導体を浸漬し、電位差の付与下に当該粉末を導体に電着させてそれを焼結処理に供するものである。

【0016】一方、Bi<sub>2</sub>212相とBi<sub>2</sub>201相を所定の割合で含有するBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系酸化物超電導体層の形成は、例えば上記した原料化合物の溶液や分散液等を耐熱性支持体上に展開してその原料化合物を加熱分解させる、ゾル・ゲル法や有機酸塩塗布・熱分解法などにより行うことができる。その場合に原料化合物の加熱分解を上記した粉末を得る場合の仮焼条件に準じることにより目的のBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系酸化物超電導体層を効率よく得ることができる。

【0017】なお前記のゾル・ゲル法や有機酸塩塗布・熱分解法の例としては、原料化合物の濃度が0.1mmol/l〜2mol/l程度のカルボン酸系溶液や有機溶媒溶液をスピンコート方式等で耐熱性支持体上に展開し、厚

さが20μm以下の展開層を形成してそれを必要に応じて真空方式等を併用しつつ150℃程度の高温で乾燥させたのち大気や不活性ガス雰囲気下、200〜1500℃で10分間〜2時間加熱処理して原料化合物を熱分解する方式などがあげられる。かかる熱分解層は、展開・熱分解操作を複数回繰り返して原料化合物の熱分解層を重ねさせて必要な厚さとされる場合もある。

【0018】本発明において、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系酸化物超電導体の粉末又は層の焼結処理又は加熱処理は、当該酸化物超電導体の粉末又は層をバルク化して一体化させ、Bi<sub>2</sub>201相を実質的に含有しないBi<sub>2</sub>212相の単独相からなるBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系酸化物超電導体を形成するためのものである。本発明では上記したとおり、コイル等の二次形態としたものに対して焼結処理等を施してもよい。

【0019】前記の焼結処理又は加熱処理に際しては、部分熔融法ないし熔融法を適用することもできる。これは通例の処理温度である850〜870℃よりも高温の890℃〜950℃に加熱してBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系酸化物超電導体の粉末又は層を部分熔融又は全体を熔融させたのち冷却する方式である。なお焼結処理又は加熱処理の雰囲気は、大気中等の従来方式に準じることができる。

#### 【0020】実施例1

硝酸ビスマス2モル、硝酸ストロンチウム2モル、硝酸カルシウム1モル、硝酸銅2モルの割合でそれらを80℃の水に溶解させて混合し、それを150℃で乾燥させたのち酸素雰囲気下、840℃で20時間仮焼処理して、Bi<sub>2</sub>212相/Bi<sub>2</sub>201相の含有X線強度比が1/0.3のBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系酸化物超電導体を得た。

【0021】次に前記のBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系酸化物超電導体をボールミルで粉砕して得た粒径0.1〜10μmの粉末を、肉厚1.0mm、直径7.0mmの銅チューブに充填し、それをダイスと圧延ロールで伸線処理して幅3mm、厚さ0.2mm（超電導部の厚さ100μm）のテープに加工したのち、それを890℃で10分間加熱保持後毎時2.5℃の降温速度で840℃まで徐冷し、その温度で40時間保持したのち室温まで炉中で放熱させる部分熔融焼結方式で処理して、Bi<sub>2</sub>212相の単独相を有するBi系酸化物超電導体を得た。

#### 【0022】実施例2

820℃で20時間仮焼処理することにより得た、Bi<sub>2</sub>212相/Bi<sub>2</sub>201相の含有X線強度比が1/1.3のBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系酸化物超電導体の粉末を用いたほかは実施例1に準じて、Bi<sub>2</sub>212相の単独相を有するBi系酸化物超電導体を得た。

#### 【0023】実施例3

800℃で20時間仮焼処理することにより得た、Bi<sub>2</sub>212相/Bi<sub>2</sub>201相の含有X線強度比が1/

2. 0の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 系酸化物超電導体の粉末を用いたほかは実施例1に準じて、 $\text{Bi}_2\text{212}$ 相の単独相を有するBi系酸化物超電導体を得た。

#### 【0024】実施例4

実施例2で得た $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 系酸化物超電導体の粉末を含有するスラリー状のメタノール分散液をドクターブレード法で厚さ50 $\mu\text{m}$ の銀箔上に展開し、それを890℃で10分間加熱保持後毎時2.5℃の降温速度で840℃まで徐冷し、その温度で40時間保持したのち室温まで炉中で放熱させる部分熔融焼結方式で処理して、 $\text{Bi}_2\text{212}$ 相の単独相を有する厚さ約40 $\mu\text{m}$ のBi系酸化物超電導体層を密着性よく有する銀箔を得た。

#### 【0025】実施例5

80℃に加温したプロピオン酸1000mlに、酢酸ビスマス0.14モル、酢酸ストロンチウム0.14モル、酢酸カルシウム0.07モル、酢酸銅0.14モルを溶解冷却させて得た溶液を、スピンコート方式により厚さ50 $\mu\text{m}$ の銀箔上に展開して厚さ約0.5 $\mu\text{m}$ の展開層を形成し、その展開層を自然乾燥1時間後、0.1 Torr、150℃で1時間乾燥させたのち400℃で1時間、熱分解処理した(大気中)。

【0026】次に前記に準じ、先の熱分解層の上に新たな展開層を形成して熱分解する操作を9回繰り返して合計10層の熱分解層からなる重畳層を形成したのち、それを酸素雰囲気下、820℃で10時間仮焼処理して $\text{Bi}_2\text{212}$ 相/ $\text{Bi}_2\text{201}$ 相の含有X線強度比が1/1\*

\*の酸化物超電導体層としたのち、845℃で2時間焼結処理して $\text{Bi}_2\text{212}$ 相の単独相を有する厚さ約4 $\mu\text{m}$ の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 系酸化物超電導体層を密着性よく有する銀箔を得た。

#### 【0027】比較例

850℃で20時間仮焼処理することにより得た、 $\text{Bi}_2\text{212}$ 相/ $\text{Bi}_2\text{201}$ 相の含有X線強度比が1/0.05の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 系酸化物超電導体の粉末を用いたほかは実施例1に準じてBi系酸化物超電導体を得た。これは若干量の $\text{Bi}_2\text{201}$ 相が混在する $\text{Bi}_2\text{212}$ 相が優勢な相状態を示した。

#### 【0028】評価試験

実施例、比較例で得たBi系酸化物超電導体についてその臨界温度、臨界電流密度を調べた。その結果を表1に示した。なお前記において、臨界温度は0.1 A/cm<sup>2</sup>の電流密度下、液体窒素で冷却しながら4端子法で電気抵抗の温度変化を測定し、電圧端子間の発生電圧が0となったときの温度である。また臨界電流密度は、パワーリードと共に液体ヘリウムで冷却しながら徐々に電流値を上げて、4端子法により電圧端子間の電圧の印加電流による変化を測定し、X-Yレコーダにおいて1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ の電圧が出現したときの電流値を超電導体の断面積で除した値である。

#### 【0029】

#### 【表1】

|      | 臨界温度 (K) | 臨界電流密度 (A/cm <sup>2</sup> 、4.2K、0T) |
|------|----------|-------------------------------------|
| 実施例1 | 84       | 150000                              |
| 実施例2 | 85       | 200000                              |
| 実施例3 | 83       | 120000                              |
| 実施例4 | 85       | 150000                              |
| 実施例5 | 83       | 100000                              |
| 比較例  | 82       | 50000                               |

#### 【0030】

【発明の効果】本発明によれば、超電導特性、就中、臨界電流密度に優れる $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 系の酸化物超電

導体を安定して得ることができ、高性能の超電導線材やマグネット等を容易に形成することができる。

(5)

特開平7-109170

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

// H01B 12/00

識別記号

Z A A

庁内整理番号

7244-5G

F I

技術表示箇所